

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-097634

(43)Date of publication of application : 28.04.1988

(51)Int.Cl. C08J 5/18
A61M 1/16
B01D 13/00
B01D 13/04

(21)Application number : 61-243372 (71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 14.10.1986 (72)Inventor : SAKAI YOSHITADA
SHIMAGAKI MASAAKI
TANAKA KAZUSANE

(54) HYDROPHILIC MEMBRANE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title membrane which contains no soluble component and can be used immediately, by introducing a hydrophilic component into a membrane based on a hydrophobic polymer and water-insolubilizing this component by radiation and/or heating.

CONSTITUTION: A hydrophilic component (e.g., collagen) is introduced into a hydrophobic membrane based on a hydrophobic polymer (e.g., PP) and having an equilibrium moisture content (as measured after being stored in an atmosphere at 20°C and an RH of 65% for one week, weight of water/weight of polymer) ≤5%, preferably, ≤2%, and this membrane is irradiated with a radiation (e.g., γ -rays) and/or heated to 50W200°C to insolubilize the hydrophilic component.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

④日本国特許庁 (JP)

⑤特許出願公開

⑥公開特許公報 (A) 昭63-97634

⑦Int.Cl.

C 08 J 5/18
 A 81 M 1/16
 B 01 D 13/00
 13/04

識別記号

300

厅内整理番号

8720-4F
 7720-4C
 D-8014-4D
 C-8314-4D

⑧公開 昭和63年(1988)4月28日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全3頁)

⑨発明の名称 親水化膜およびその製造法

⑩特開 昭61-243372

⑪出願 昭61(1986)10月14日

⑫発明者 酒井 良忠 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑬発明者 島垣 昌明 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑭発明者 田中 和実 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑮出願人 東レ株式会社 東京都中央区日本橋露町2丁目2番地

明細書

1. 発明の名称

親水化膜およびその製造法

2. 特許請求の範囲

- (1) 薄水性成分と物理的に不溶化した親水性成分からなる親水化膜。
- (2) 薄水性高分子を中心とした素材とした膜の製造工場で親水性成分を導入し該親水性成分を放散または／および熱により水不溶化することを特徴とする親水化膜の製造法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、新規な親水化膜およびその製造法に関する。

【従来の技術】

従来、沪過処理や透析処理で用いられる水処理用膜は、①グリセリンなどの水溶性膜透過程維持剤を用いた状態、②調素材として親水性高分子を用いた状態、③水を共存させた状態、などで供給されてきた。しかし、①では使用に先立って脱脂

過程維持剤を洗浄除去する必要があり、即時使用ができないこと、②では一般にボアサイズが小さくなり、分子量数万以上の成分の分離に使える膜がさくにいくこと、③では被処理液体が血液である場合など、共存している水を予め被処理液体に変質を与えない液体に置換する必要がある用途があり、即時使用できることなど、それぞれに問題がある。

一方、膜系材として、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリル、ポリスルホン、ポリエステル、ポリ2-ヒドロビニリデン、ポリ4-ヒドロエチレン、ポリメチルメタクリレート、セルローストリアセテートなどの薄水性高分子を中心とした膜が沪過膜や透析膜として提供されているが、これらの薄水性膜では①や③の状態にしておかないと直ちには本來の透過程を發揮できず、したがって前記のように即時使用できない問題は薄水性膜の宿命とされてきた。また、防水性膜に対して親水性成分を導入し、固定させることで即時使用を可能にするという用

特開昭63-97634 (2)

(例えば、特開昭51-120602、特開昭61-125405、特開昭61-125408、特開昭61-125409、特開昭61-133102、特開昭61-133105など)もみられるが、これらでは親水性高分子の固着が不充分で、使用中に膜から親水性成分が溶出してくるなどの問題がある。

【発明が解決しようとする問題】

本発明者は、かかる状況に鑑み、溶出性成分を伴わずに親水性膜を即時使えるようにするには如何にすべきかにつき説明検討を重ねたところ本発明に到達した。

【問題点を解決するための手段】

即ち、親水性高分子を中心とした素材とした親水性膜へ、該膜の製造工程中で放射線または／および熱により水不溶化する親水性成分を導入することにより、溶出性成分を伴わずに親水性膜を即時使えるようにしうることを見出した。

本手段を適用できる親水性素材としては特に限定するものではないが、ポリエチレン、ポリア

ロビレン、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリル、ポリスルホン、ポリエステル、ポリ2児化ビニリデン、ポリ4児化エチレン、ポリメチルメタクリレート、セルローストリニアセテート、ポリスチレン、ポリエチルアクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニルなど、およびこれらの誘導体、あるいはこれら重合体の構成単體個の共重合体、さらにはこれらを主体とするが共重合成分として親水性成分を少量含む重合体などが挙げられ、本手段は平衡吸水率(20℃、相対湿度65%の雰囲気下に1週間置いて測定した吸水率)が5%以下、さらに望ましくは2%以下の素材に適用できる。

親水性高分子の水不溶化手段として放射線を照射する方法と加熱する方法とがあるが、前者ではポリエチレン、ポリスルホン、ポリスチレン、ポリエステル、ポリエチルアクリレート、ポリ酢酸ビニルなどを主成分とする耐放射線性に優れた素材に対して、後者ではポリカーボネート、ポリス

ルホン、ポリ2児化ビニリデン、ポリ4児化エチレン、ポリエステルなどを主成分とする耐熱性に優れた素材に対して好適に用いられる。またさらに、ポリスルホン、ポリエステルなどのように耐放射線性および耐熱性と共に優れた素材に対しては、両手段を併用することも可能である。

放射線により水不溶化する親水性成分としては、ビニルビロリドン、ヒドロキシエチルメタクリレート、ビニルアルコール、エチレングリコール、メトキシポリエチレングリコールメタクリレートなど、およびこれらの誘導体のモノマー、オリゴマー、ポリマーおよびこれらの間のコポリマー、あるいはペプタイド、アルブミン、コラーゲンなどの蛋白などが挙げられる。熱により水不溶化する親水性成分としては、ビニルビロリドン、ミカアロラクタム、ビニルアルコール、エチレンオキサイド、ヒドロキシエチルメタクリレートなど、およびこれらの誘導体のモノマー、オリゴマー、ポリマー、およびこれらの間のコポリマー、あるいはペプタイド、アルブミン、コラーゲンなどの

蛋白などが挙げられる。

水不溶化手段としての放射線としては、ガンマ線、紫外線、電子線などが用いられるが、特にガンマ線では透過性が高いので單一膜だけでなく、複合膜や膜を組んだモジュール状態でも親水性成分の水不溶化処理が行なえるので好適に用いられる。水不溶化手段としての加熱手段としては、乾熱、焗熱、湯浴加熱のいずれも用いることができる。加熱温度としては、親水性素材の軟化点や融点、親水性成分の熱分解温度などを考慮する必要があるが、50℃ないし200℃が好ましい。また、加熱処理を親水性成分を水不溶化する手段としてだけではなく、ポアサイズの調整手段も兼ね合せた手段として用いることも可能である。

親水性成分を導入する製膜段階としては、膜素材へのプロック共重合体化、製膜原液への導入、親水性膜製膜後の後処理など、いずれの段階でも良いが、製膜原液への導入や後処理による導入が大きな孔を確保しやすいという点、親水性成分の使用量を削減できるという点などで有利である。

特開昭63-97634 (3)

また、放射線照射や加熱処理を膜や膜を組んだモジュールの殺菌手段を兼ねたものとすることも可能である。

本発明いう膜の形状は特に限定するものではなく、例えばシート状、中空糸状、マイクロカプセル状の膜などが挙げられる。

以下、本発明の有効性を実施例をもって説明する。そこで用いた測定法は次の通りである。

(1) 透水性

中空糸膜の場合、両端に噴流液用の孔を備えたガラス製のケースに該中空糸膜を挿入し、市販のポケティング剤を用いて小型モジュールを作製し、37°Cに保って中空糸内側に水圧をかけ膜を通して外側へ透過する一定時間の水の量と有効膜面積および膜間圧力差から算出する方法で透水性を測定した。

平膜の場合、複数円筒セルを用いて同様にして測定した。

(2) 溶出物

四〇. 5gを7.0°C温水5.0ccで1時間加熱し

て試験液を調製する。試験液の液長220~350μmにおける吸光度を測定する。なお、透析型人工腎臓装置承認基準では、本条件での規格を0.1以下としている。

【実施例】

実施例1

ポリプロピレンからなる中空糸膜（透水性6700ml/hr・mmHg・m²以下同一単位）に0.15%コラーゲン水溶液を浸漬含浸させ、窒素雰囲気下10cmの距離を置いて、2時間、15W紫外線灯を用いて紫外線照射した。該膜を乾燥後、透水性を測定したところ2500の値を得た。

実施例2

ポリエチレンからなる中空糸膜（透水性5000）にポリエチレンクリコール（#20000）20%水溶液を浸漬含浸させ、アセトニトリル2.5Brad照射した。該膜を乾燥後、透水性を測定したところ3200の値を得た。

実施例3

ポリアクリロニトリル（分子量15.8万）か

らなる平膜（透水性2300）を実施例1と同様に浸漬含浸させ、今度は片面1時間ずつ紫外線照射した。該膜を乾燥後、透水性を測定したところ1850の値を得た。

比較例1~3

紫外線またはアセトニトリルを省いた点を除いて、実施例1、2、3をくり返し、乾燥後、透水性能の測定をしたところ実質上ゼロであった。

実施例4

ポリスルホン（ユーテルポリサルホンP-3500）15部、ポリビニルビロリドン（K-90）8部、ツメチルアセトアミド75部、水2部からなる原液から製膜した中空糸膜を185°C、1.5時間乾燥処理し、ポリビニルビロリドンの水不溶化処理を施した。この完全ドライ膜の透水性を測定したところ15000の値を得た。この膜の表面には0.2μm程度の孔があり、水圧で水漏れ性の良いことから、浄水器用として利用できる。

実施例5

実施例3と同じにして製膜した中空糸膜を17

0°C、5時間乾燥処理し、親水化膜を作った。本中空糸膜を表面積0.15m²になるよう束ね、モジュール化後、2.5Brad紫外線照射後乾燥し、ドライ膜として牛血（ヘマトクリット値40%、総タンパク濃度6.5g/dl）での血漿分離性能を測定したところ、温度37°C、膜間圧力差4.7mmHg、血液流量5.0ml/minで血漿漏過率1.6ml/minの性能を得た。水がついていないため、初期からタンパク透過率（涙液中濃度/血液中濃度）が95%を越える優れたドライ膜血漿膜としての性能を認めた。

実施例6

実施例3と同じにして製膜した中空糸膜をモジュール化後、水を充填させ、2.5Brad紫外線による後処理を施した。この膜を乾燥後、透水性能を測定したところ11000の性能を得た。

実施例7

実施例1~6の中空糸膜の溶出物試験をしたところ、すべて220nm~350nmでの吸光度は0.1以下であった。

THIS PAGE BLANK (USPTO)